

10/521767

PCT/JP 2004/009615

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

23.07.2004

19 JAN 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 6月30日

出願番号  
Application Number: 特願2003-186607  
[ST. 10/C]: [JP 2003-186607]

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

PCT

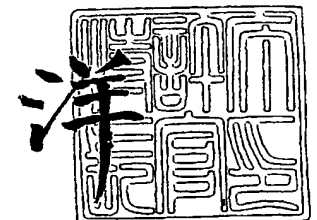
出願人  
Applicant(s): 独立行政法人物質・材料研究機構

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出願番号 出願特 2004-3076297

【書類名】 特許願

【整理番号】 03-MS-15

【提出日】 平成15年 6月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B82B 1/00  
G01K 5/00

【発明の名称】 微小サイズの温度感知素子を用いる温度計測方法

【請求項の数】 1

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号  
独立行政法人物質・材料研究機構内

【氏名】 板東 義雄

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号  
独立行政法人物質・材料研究機構内

【氏名】 ガオ・イオハ

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号  
独立行政法人物質・材料研究機構内

【氏名】 ゾングウェン・リュウ

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号  
独立行政法人物質・材料研究機構内

【氏名】 デミトリー・ゴルバーグ

【特許出願人】

【識別番号】 301023238  
 【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構  
 【代表者】 岸 輝雄

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
 【物件名】 図面 1  
 【物件名】 要約書 1  
 【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 微小サイズの温度感知素子を用いる温度計測方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 連続した柱状ガリウムが内含されていてその一端が開口し、他端が閉口しているカーボンナノチューブからなる温度感知素子を用いる温度計測方法であって、ガリウムの長さを異なった温度環境で透過型電子顕微鏡により測定し、次いでこの温度感知素子を空気中で被測定物の中に入れた後、被測定物から温度感知素子を取り出してガリウムの長さを透過型電子顕微鏡により測定することを特徴とする微小サイズの温度感知素子を用いる温度計測方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は微小サイズの温度感知素子を用いる温度計測方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、柱状ガリウムが内含されたカーボンナノチューブからなる温度感知素子を用いる、正確で広い範囲の温度の計測を可能とする、新しい温度計測方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

1991年にカーボンナノチューブが発見されて以来、多くの研究者によつて多くの研究が行われている。そして、カーボンナノチューブに関する様々な技術改良や利用法が見出されている。たとえば、現在では電界効果素子、走査プローブ顕微鏡用のプローブの先端、超伝導材料、高感度微量天秤、構造材料、ナノスケール操作用の微小鉗子、ガス検知器および水素エネルギー貯蔵装置等の部品に幅広く利用されている。また、このカーボンナノチューブの中に種々の充填物を内含する研究も盛んに行われている（文献1および文献2）。

【0003】

たとえば、カーボンナノチューブの中に内含される物質として、鉛、錫、銅、インジウム、水銀等の金属や、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属、鉛、錫、ガリウム等の超伝導体、シリコン、ゲルマ

ニウム、砒化ガリウム、セレン化亜鉛、硫化亜鉛等の半導体、サマリウム、ガドリニウム、ランタン、鉄、コバルト、ニッケル等の磁性体およびその混合体が検討されている。

#### 【0004】

また、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ペリレン等の有機分子半導体やシアニン色素、 $\beta$ カロチン等の有機色素分子、さらには、弗化水素、メタン、エタンの気体分子等が検討されている。

#### 【0005】

一方、最近では多くの研究者がマイクロメートルサイズ領域の研究分野に参入してきており、マイクロメートルサイズ環境の温度計測が可能なナノ温度計に対する要望が益々強くなってきている。ところが、これまでに知られているナノ温度計は計測できる温度範囲が比較的狭く、広範囲の温度を計測する場合には計測する温度範囲毎に数種の温度計を準備する必要があり、面倒でコストがかかることから、単独で広範囲の温度を計測できるナノ温度計の開発が強く望まれていた。

#### 【0006】

このような状況において、比較的広い温度範囲において正確に温度計測を可能にするガリウムを利用するナノ温度計が提案されている。この温度計の原理は、ガリウムが温度変化とともに広範囲に直線的に膨張または収縮することを利用するものであり、この柱状ガリウムの長さの変化を高分解能透過型電子顕微鏡で測定することによって、温度を計測するものである。

#### 【0007】

そして、柱状ガリウムが内含する長さが $1 \sim 10 \mu\text{m}$ で、直径が $40 \sim 150 \text{nm}$ のカーボンナノチューブからなる温度感知素子の製造方法はすでに知られており（文献3）、また、この出願の発明者らによって、酸化ガリウムの粉末と炭素粉末を不活性ガス気流下、 $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ の温度で加熱処理する温度感知素子の製造方法が開発され、すでに特許出願されている（出願1）。

#### 【0008】

しかしながら、これまでに検討されているガリウムを利用するナノ温度計を利用する温度測定方法では、測定しようとする対象物を高分解能透過型電子顕微鏡

の測定域中に入れなければ温度感知素子である柱状ガリウムの長さを読み取ることができない。一方、温度を測定するために対象物の中から温度感知素子を外部に取り出してしまうと、柱状ガリウムの長さが室温の長さになってしまうので、対象物の高温時における正確な温度を知ることはできない。

#### 【0009】

##### 【文献等】

文献1：P. Ajayan、ほか、Nature、361巻、333頁、1993年

文献2：特開平6-227806号公報

文献3：Gao、Y.H.& Bando. Y.、Nature、415、599(2002)

出願1：特願2002-67661号

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこでこの出願の発明は、上記の問題点を解消し、ガリウムを利用するナノ温度計として、柱状ガリウムの温度感知素子を被温度測定物の中から取り出して室温で測定しても被測定物の高温時における温度を正確に計測することのできる新しい方法を提供することを課題としている。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、連続した柱状ガリウムが内含されていて、その一端が開口し、他端が閉口しているカーボンナノチューブからなる温度感知素子を用いる温度計測方法であって、ガリウムの長さを異なった温度環境で透過型電子顕微鏡により測定し、次いでこの温度感知素子を空気中で被測定物の中に入れた後、被測定物から温度感知素子を取り出してガリウムの長さを透過型電子顕微鏡により測定することを特徴とする微小サイズの温度感知素子を用いる温度計測方法を提供する。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

## 【0013】

この出願の発明の温度計測方法においては、まず、一端が開口し他端が閉口しているカーボンナノチューブの中に連続した柱状ガリウムが内含されている温度感知素子を異なった温度に維持した高分解能透過型電子顕微鏡の測定域の中に入れて、それぞれの温度におけるガリウムの長さを測定する。次に、この温度感知素子を被温度測定物の中に入れて空気雰囲気中で加熱環境に置く。この加熱によってガリウムの体積は膨張するとともに、その先端部は酸化されて酸化ガリウムが生成する。この酸化ガリウムはカーボンナノチューブと強固に接着するため、温度感知素子を被測定物から取り出しても先端部の酸化ガリウムは位置が固定されているので、冷却後、この温度感知素子を被温度測定物中から取り出し、再度高分解能透過型電子顕微鏡を用いて温度感知素子のガリウムの長さを測定する。これにより被温度測定物の温度を計測することができる。

## 【0014】

このように、この出願の発明のナノ温度計は、カーボンナノチューブの内部に存在するガリウムの温度変化に伴う膨張特性を利用するものであり、原理的には水銀の膨張および収縮の変化を測定する一般に使用されている温度計と差異はない。

## 【0015】

ただ、マイクロメートルサイズ環境の温度を計測するためには、カーボンナノチューブが長さ1～10  $\mu\text{m}$ 、直径は40～150 nm程度であり、通常使用される温度計に比較して著しく微小である点で異なっている。そのため、この微小なカーボンナノチューブ内のガリウムの長さを測定するためには高分解能透過型電子顕微鏡等の光学機器を使用することが必要である。

## 【0016】

この出願の発明において、カーボンナノチューブに内含される物質としてガリウムが選択される理由は、ガリウムが金属の中で最も広い液相範囲（29.78～2403℃）を有しており、高温においても蒸気圧が低いという優れた特性を有していることによる。しかも、ガリウムは50～500℃の温度範囲で温度を上昇させると体積が直線的に増加し、また、温度を下降させた場合にも体積が直

線的に減少するため、広い温度範囲の温度計測が必要な温度計として適しているからである。

#### 【0017】

たとえば、通常の温度計に使用されている水銀の液相範囲（ $-38.87 \sim 356.58^{\circ}\text{C}$ ）に比較した場合、高温域で、しかも広範な温度の測定範囲を有しており、ガリウムをナノ温度計に利用することの効果は明らかである。

#### 【0018】

なお、ガリウムを内包したカーボンナノチューブについては従来技術として説明した公知の方法、そしてこの出願の発明者らによって提案されている方法等の各種の方法として製造されてよい。

#### 【0019】

そこで以下に実施例を示し、実施の形態についてさらに詳しく説明する。

#### 【0020】

##### 【実施例】

##### <実施例1>

温度感知素子を前記の文献3に記載の方法により製造し、その構造をX線エネルギー拡散スペクトロメーターが装着された高分解能透過型電子顕微鏡により確認した。この温度感知素子を高分解能透過型電子顕微鏡で観察するためにグリッドに塗布した。そして、この温度感知素子を $20^{\circ}\text{C}$ および $58^{\circ}\text{C}$ に維持した高分解能透過型電子顕微鏡で観察してガリウムの高さを測定した。

#### 【0021】

図1は温度感知素子を $20^{\circ}\text{C}$ で観測した時のガリウムの高さを示す高分解能透過型電子顕微鏡の写真である。この温度感知素子を空気中で炉の中に入れ、 $358^{\circ}\text{C}$ に加熱した後、取り出して、 $20^{\circ}\text{C}$ で再び高分解能透過型電子顕微鏡を用い観察した時の写真が図2（A）である。図2（A）に示されるようにガリウムの先端の位置は図1におけるガリウムの先端の位置よりも高くなっている。

#### 【0022】

このように、同じ常温の $20^{\circ}\text{C}$ で測定したにもかかわらず、ガリウムの位置が高くなっているのは、ガリウムの先端部が酸素と反応して酸化ガリウムが生成さ



れ、この生成された酸化ガリウムがカーボンナノチューブの内壁に強固に接着して、温度が降下しても高温時の酸化ガリウム層の位置は降下しないためである。

### 【0023】

このことは、図2 (B) に示したX線エネルギー拡散スペクトルに見られようにガリウムの先端部に酸素が含まれていることから確認できる。

### <実施例2>

実施例1と同じ温度感知素子を440℃に加熱して、高分解能透過型電子顕微鏡を用いて観察した時の写真が図3である。そして、加熱後取り出して20℃で高分解能透過型電子顕微鏡を用いて観察した時の写真が図4である。

### 【0024】

図4から酸化ガリウム層がカーボンナノチューブの内壁に強固に接着しているため温度が降下しても酸化ガリウム薄層の位置は変化していない。

### 【0025】

ガリウム層の下方は低密度層のガリウム層(1)が形成されており、酸化ガリウム層はカーボンナノチューブの内壁に強固に接着していることが確認できる。

### 【0026】

このようにして、高分解能透過型電子顕微鏡を用いて測定した結果、図1と図2 (A) のガリウム先端の高さの差は170 nmであった。この数値を用いて計算すると、初期の20℃におけるガリウムの体積 $V_0$ は $9.586 \times 10^7 \text{ nm}^3$ 、58℃に加熱した時の増加した体積 $\Delta V_1$ は $2.333 \times 10^5 \text{ nm}^3$  ( $\Delta V_1/V_0 = 0.24\%$ )、 $T_h$ ℃における体積増加量 $\Delta V_2$ は $2.577 \times 10^6 \text{ nm}^3$ であった。これらの値を式

$$T_h = 58 + \Delta V_2 / a_0 (V_0 + \Delta V_1)$$

(ここで、 $a_0$ は58℃におけるガリウムの膨張係数 $[0.95 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}]$ である。)に代入することによって、計算値として $T_h = 341^\circ\text{C}$ を求めることができる。

### 【0027】

この値は実測値である358℃よりもやや低いが、かなりの精度で高温時の温度を計測することができることが確認できる。

## 【0028】

なお、この計算値と実測値の差異はカーボンナノチューブの内径が直線的に増加するとして計算したガリウムの体積 $V_0$ が実際のガリウムの体積よりも大きいこと、あるいは酸素の拡散によるガリウムの密度の低下などが考慮される。

## 【0029】

## 【発明の効果】

この出願の発明は、マイクロメートルサイズ環境の温度測定が可能で、しかも50-500℃と広い温度範囲の温度を計測することが可能になる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

加熱する前のガリウム内含カーボンナノチューブ温度感知素子を20℃で観測した高分解能透過型電子顕微鏡像写真である。

## 【図2】

ガリウム内含カーボンナノチューブ温度感知素子を空気中で358℃に加熱した後、20℃で観察した高分解能透過型電子顕微鏡像写真（A）とそのX線エネルギー拡散スペクトルの図（B）である。

## 【図3】

ガリウム内含カーボンナノチューブ温度感知素子を空気中で440℃における高分解能透過型電子顕微鏡像写真である。

## 【図4】

ガリウム内含カーボンナノチューブ温度感知素子を空気中で440℃に加熱後、20℃で観察した高分解能透過型電子顕微鏡像の写真である。

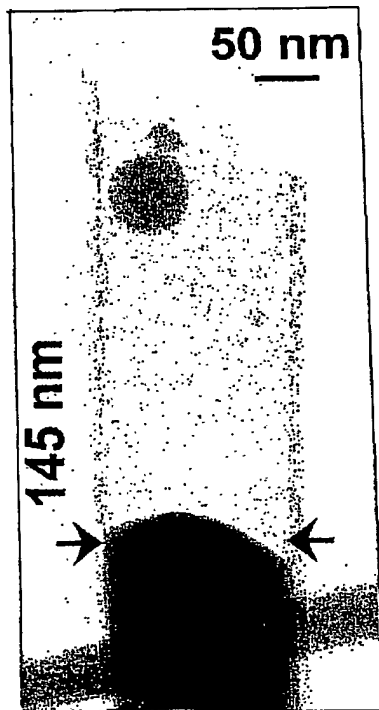
## 【符号の説明】

- 1 酸化ガリウム薄層

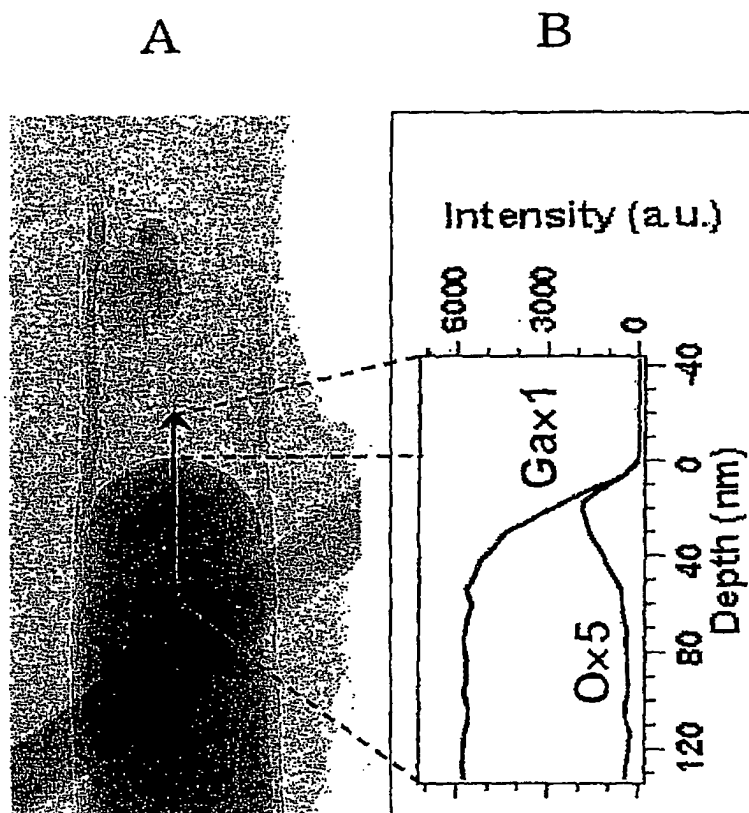
【書類名】

図面

【図1】



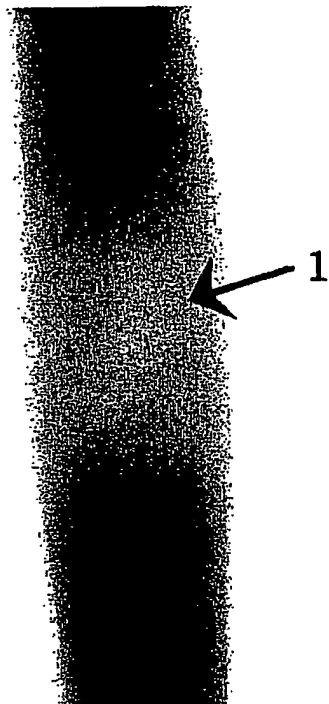
【図2】



【図3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 マイクロメートルサイズ以下の環境において、広い温度範囲の温度を正確に測定する方法を提供する。

【解決手段】 連続した柱状のガリウムが内含されたカーボンナノチューブからなる温度感知素子のガリウムの温度と長さの変化を、あらかじめ測定する。

次に温度感知素子を被温度測定物に設置して空気中で加熱した後、取り出してガリウムの長さを測定し、測定したガリウムの長さを式に入れて計測する。

【選択図】 図 2

特願 2003-186607

出願人履歴情報

識別番号

[301023238]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

氏 名

独立行政法人物質・材料研究機構



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**